



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 12 879 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 D 251/18
A 01 N 43/68
// C07D 521/00

②① Aktenzeichen: 198 12 879.7
②② Anmeldetag: 24. 3. 98
④③ Offenlegungstag: 30. 9. 99

DE 198 12 879 A 1

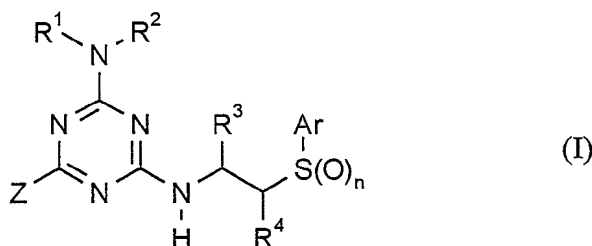
⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE; Nihon Bayer
Agrochem K.K., Yuki, Ibaraki, JP

⑦④ Vertreter:
Krieg, R., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 51377
Leverkusen

⑦② Erfinder:
Kirsten, Rolf, Dr., 40789 Monheim, DE; Riebel,
Hans-Jochem, Dr., 42113 Wuppertal, DE; Lehr,
Stefan, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Voigt, Katharina,
Dr., 52080 Aachen, DE; Kather, Kristian, Dr., 40789
Monheim, DE; Dollinger, Markus, Dr., 51381
Leverkusen, DE; Drewes, Mark Wilhelm, Dr., 40764
Langenfeld, DE; Wetcholowsky, Ingo, Dr., 51371
Leverkusen, DE; Watanabe, Yukiyoishi, Dr., Oyama,
Tochigi, JP; Goto, Toshio, Tochigi, JP; Myers, Randy
Allen, Dr., 40489 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine
⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue substituierte 2,4-Diamino-
1,3,5-triazine der Formel (I),



in welcher
n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
R¹ z. B. für H oder C₁-C₆-Alkyl steht,
R² z. B. für H, Formyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl
oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl steht
R³ z. B. für C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
R⁴ z. B. für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,
Ar z. B. für Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht und
Z z. B. für H, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alk-
oxy-carbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder C₃-C₆-Cy-
cloalkyl steht,
ein Verfahren und neue Biguanid-Zwischenprodukte zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

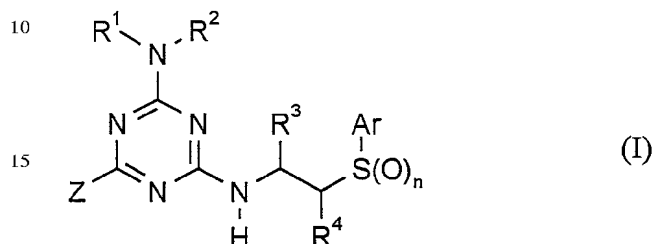
DE 198 12 879 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine, Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

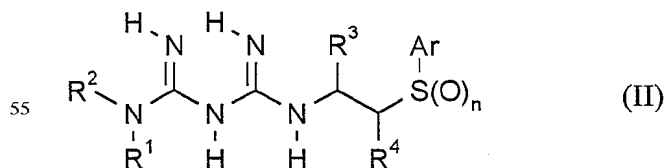
- 5 Eine Reihe von substituierten Aryloxyalkylaminotriazininen (vgl. EP 273 328, EP 411 153/WO 90/09378) und Arylthioalkylaminotriazininen (vgl. EP 273 328, DE 195 22 137) ist bereits aus der (Patent-)Literatur bekannt. Diese Verbindungen haben jedoch bisher keine besondere Bedeutung erlangt.

Es wurden nun die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) gefunden



- 20 in welcher
 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
 R¹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 R² für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes
 25 Alkyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
 R³ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 R⁴ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
 30 Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht,
 wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen vorzugsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:
 Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl und Pyrimidinyl,
 und wobei die möglichen Substituenten jeweils vorzugsweise aus folgender Gruppe ausgewählt sind:
 35 Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Halogen, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Bis-alkylcarbonyl-amino, Bis-alkylsulfonyl-amino, N-Alkyl-N-alkylcarbonylamino oder N-Alkyl-N-alkylsulfonyl-amino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,
 40 und
 Z für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkyl-carbonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

- Man erhält die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I), wenn man Biguanide der allgemeinen Formel (II)



- in welcher
 60 n, R¹, R², R³, R⁴ und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,
 – und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) –
 mit Alkoxy carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

Z-CO-OR' (III)

- 65 in welcher
 Z die oben angegebene Bedeutung hat und
 R' für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach üblichen Methoden in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Substituentendefinition umgewandelt werden, beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für Wasserstoff steht, mit Acylierungsmitteln, wie z. B. Acetylchlorid, Acetanhydrid, Propionsäurechlorid oder Chlorameisensäure-methylester (R^2 z. B. $H \rightarrow COCH_3$), oder mit Oxidationsmitteln, wie z. B. Hydrogenperoxid oder m-Chlor-perbenzoesäure (n z. B. $0 \rightarrow 1$ oder 2) – vgl. die Herstellungsbeispiele.

Die neuen substituierten 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können deshalb in verschiedenen enantiomeren (R- und S- konfigurierten Formen) bzw. diastereomeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische dieser isomeren Verbindungen.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie in Alkyl – auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy oder Alkylthio – jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (1), in welcher n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R^1 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R^2 für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R^3 für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R^4 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht,

wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen vorzugsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl und Pyrimidinyl,

und wobei die möglichen Substituenten jeweils vorzugsweise aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyrylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, Bis-acetyl-amino, Bis-propionyl-amino, Bis-methylsulfonyl-amino, Bis-ethylsulfonyl-amino, N-Methyl-N-acetyl-amino, N-Ethyl-N-acetyl-amino, N-Methyl-n-propionyl-amino, N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethyl-N-methylsulfonyl-amino oder N-Methyl-N-ethylsulfonyl-amino, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,

und

Z für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R^1 für Wasserstoff steht,

R^2 für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R^3 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R^4 für Wasserstoff steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht,

wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen vorzugsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl und Pyrimidinyl,

und wobei die möglichen Substituenten jeweils insbesondere aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylamino, Acetylamino, Propionylamino, Methylsulfonylamino oder Ethylsulfonylamino, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,

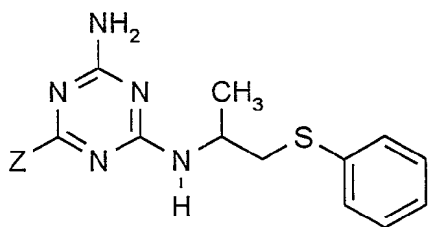
und

- 10 Z für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in den nachstehenden Gruppen aufgeführt.

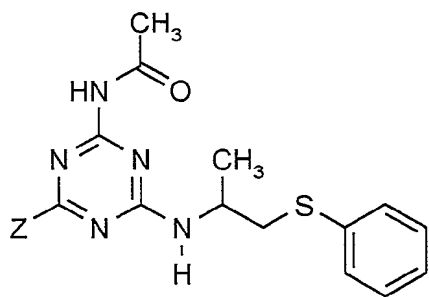
Gruppe 1



Z hat hierbei beispielhaft die nachfolgend angegebenen Bedeutungen;

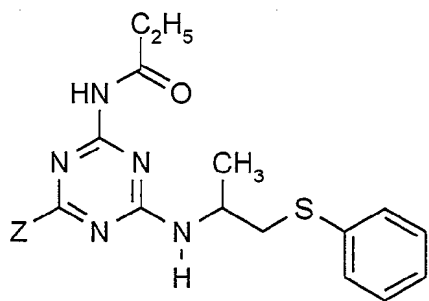
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Chlorfluormethyl, Chlorbrommethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Bromdifluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluor-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 1-Chlor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 1-Brom-ethyl, 1-Chlor-1-fluor-ethyl, 1-Fluor-propyl, 2-Fluor-propyl, 3-Fluor-propyl, 1-Chlor-propyl, 2-Chlor-propyl, 3-Chlor-propyl, 1-Brom-propyl, 1-Fluor-1-methyl-ethyl, 2-Fluor-1-methyl-ethyl, 1-Chlor-1-methylethyl, 2-Chlor-1-methyl-ethyl, 1,1-Difluor-ethyl, 1,2-Difluor-ethyl, 1,1-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, 1,2,2,2-Tetrafluor-ethyl, Perfluorethyl, 1,1-Difluor-propyl, 1,1-Dichlor-propyl, Perfluorpropyl, 1-Hydroxy-ethyl, 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl, 1-Hydroxy-propyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Dimethoxy-methyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxy-ethyl, 1,1-Dimethoxy-ethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 2,2-Dimethoxy-ethyl, 2,2-Diethoxy-ethyl, 2-Methoxy-1-methyl-ethyl, 2-Ethoxy-1-methylethyl, 2,2-Bis-methoxy-methyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, 1-Methylthioethyl, 2-Methylthioethyl, 1-Ethylthio-ethyl, 2-Ethylthioethyl, Methylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylmethyl.

Gruppe 2



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 3



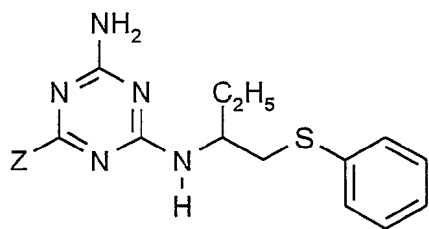
5

10

Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

15

Gruppe 4



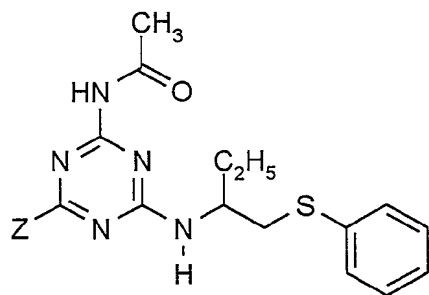
20

25

Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 5

30



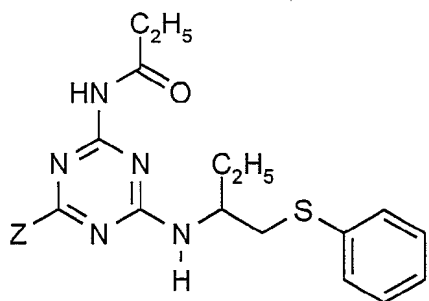
35

40

Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

45

Gruppe 6



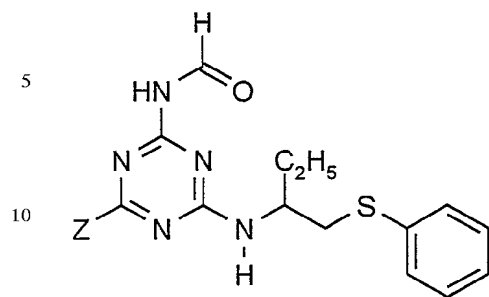
50

55

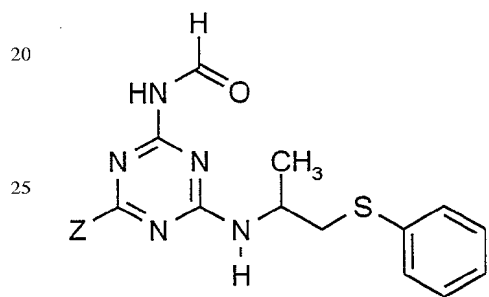
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

60

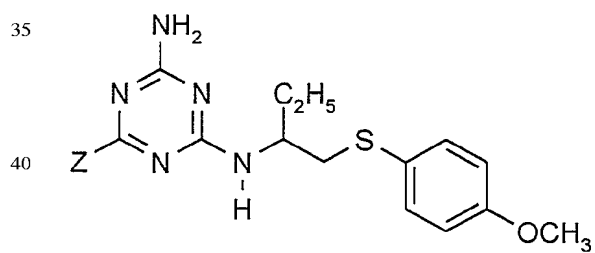
65



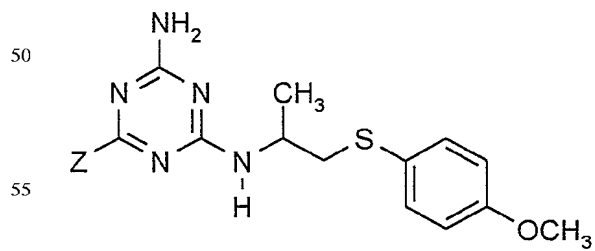
15 Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

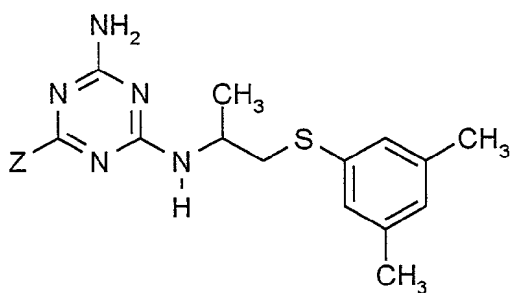


45 Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.



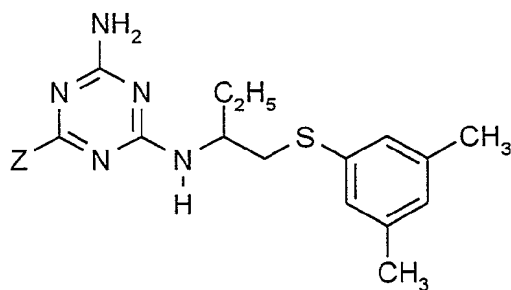
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 11



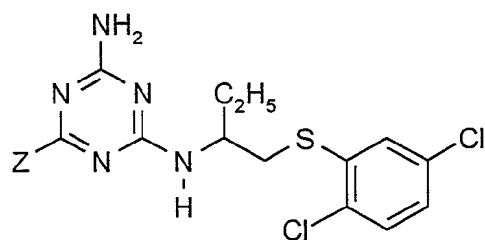
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 12



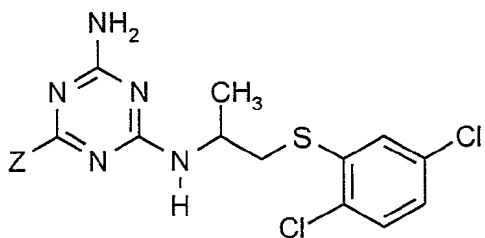
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 13



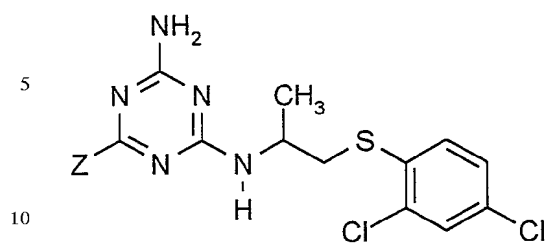
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 14



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

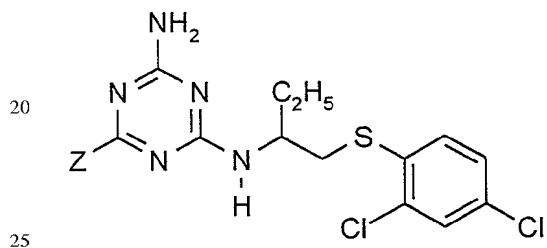
Gruppe 15



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

15

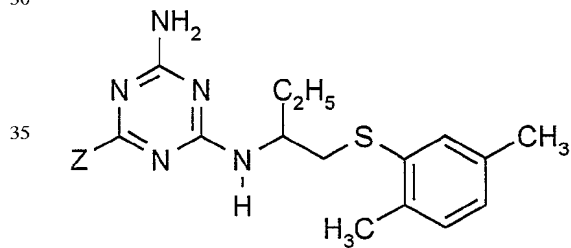
Gruppe 16



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

30

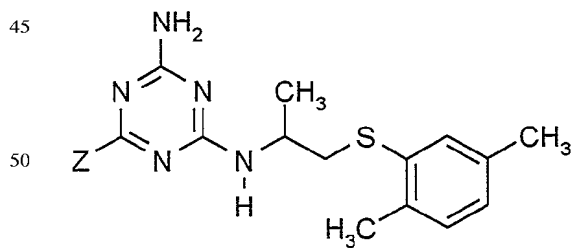
Gruppe 17



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

45

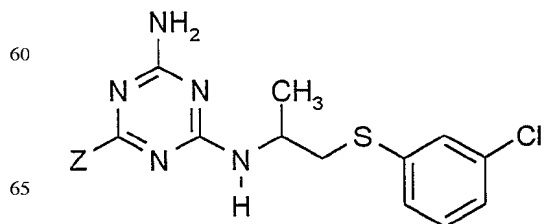
Gruppe 18



55

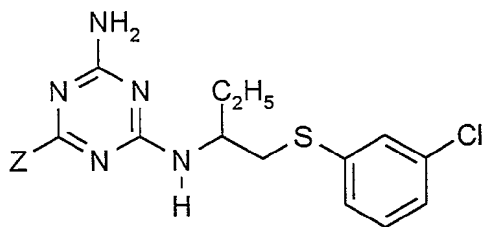
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 19



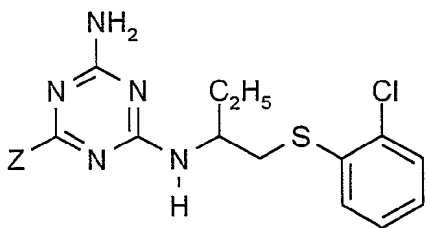
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 20



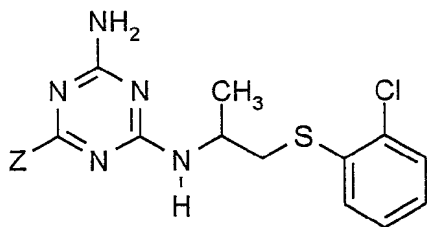
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 21



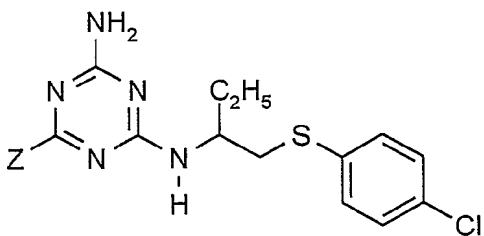
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 22



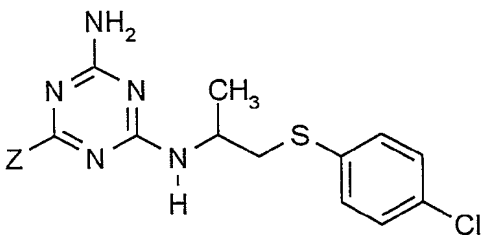
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 23



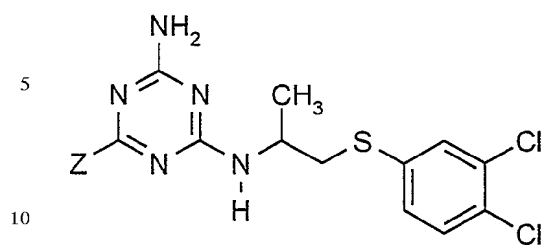
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 24



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

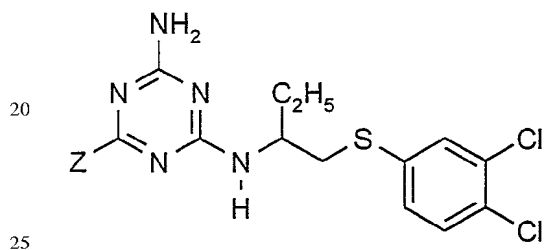
Gruppe 25



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

15

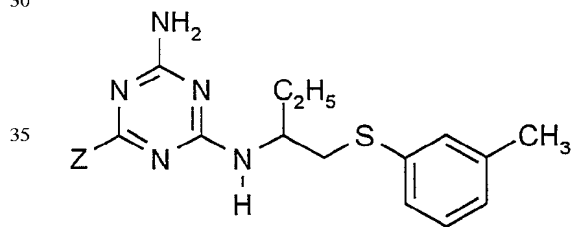
Gruppe 26



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

30

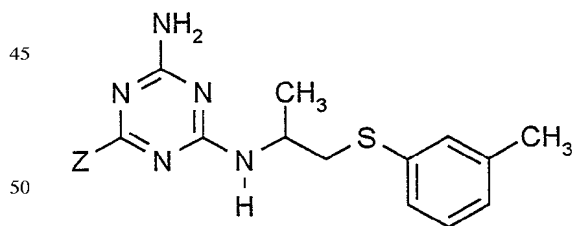
Gruppe 27



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

40

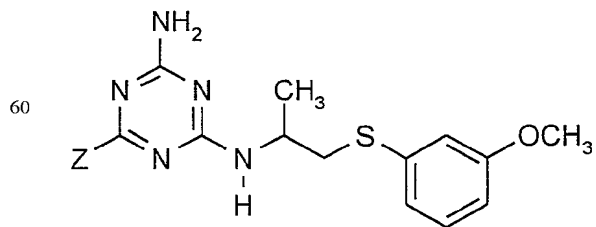
Gruppe 28



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

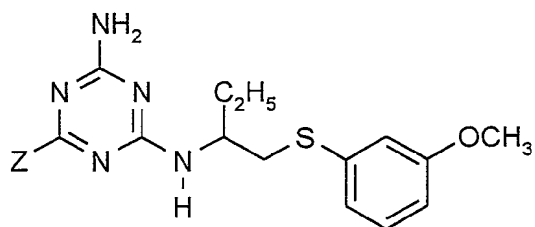
55

Gruppe 29



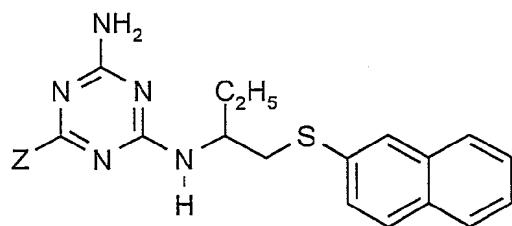
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 30



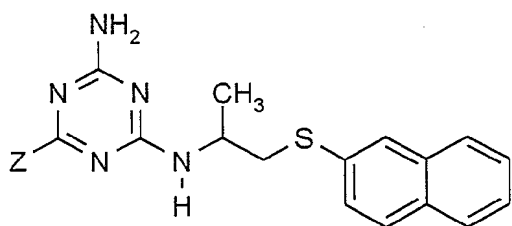
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 31



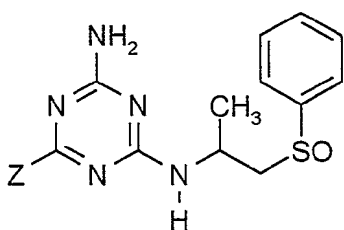
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 32



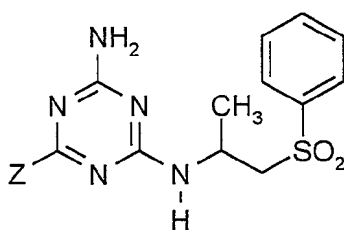
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 33



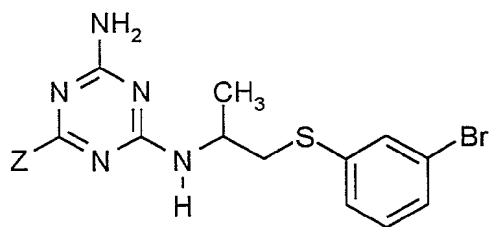
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 34



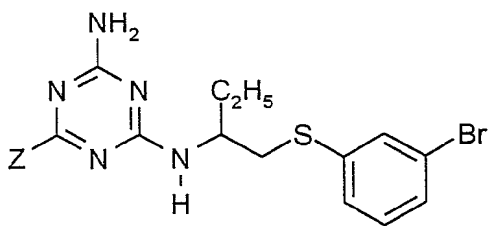
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 35



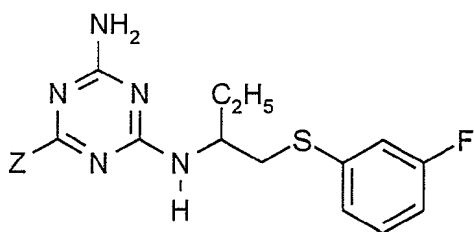
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 36



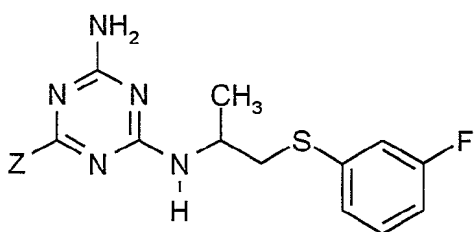
25 Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 37



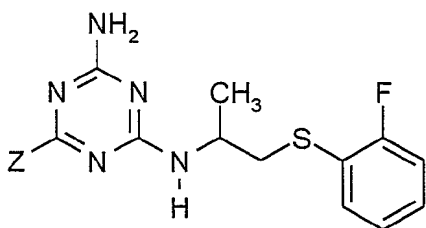
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 38



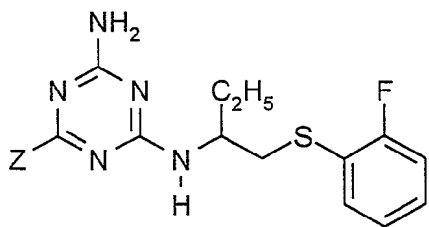
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 39



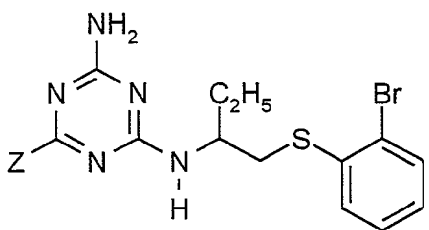
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 40



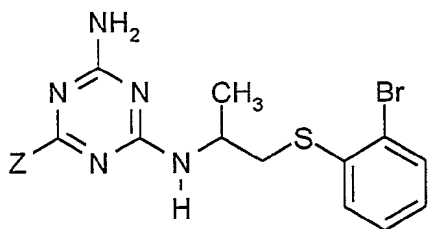
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 41



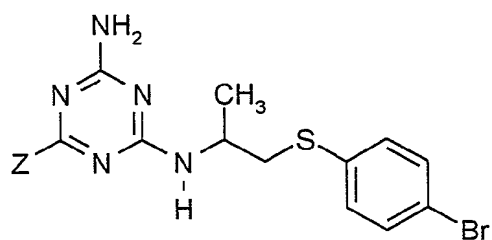
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 42



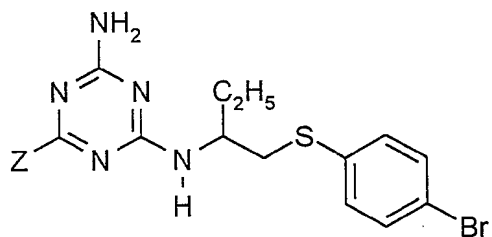
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 43



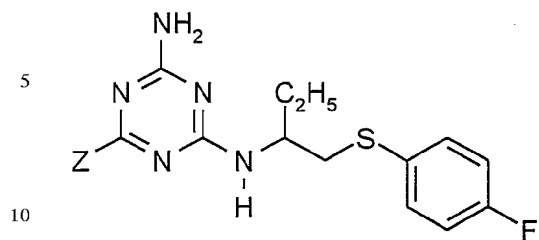
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 44



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

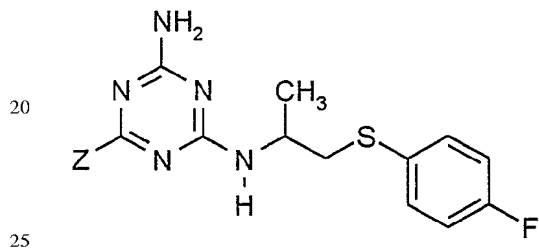
Gruppe 45



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

15

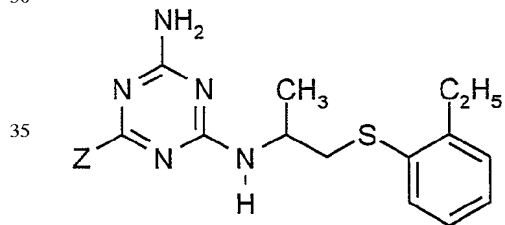
Gruppe 46



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

30

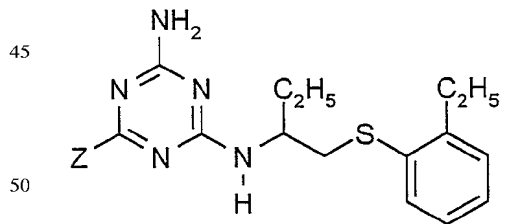
Gruppe 47



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

45

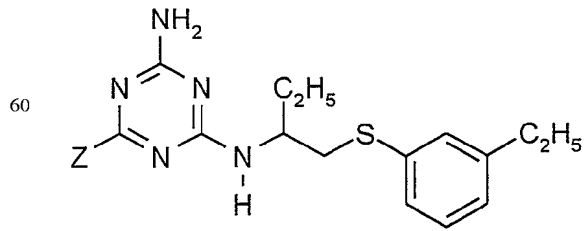
Gruppe 48



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

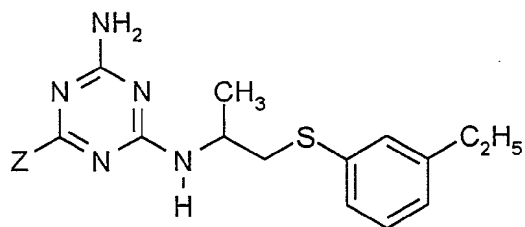
55

Gruppe 49



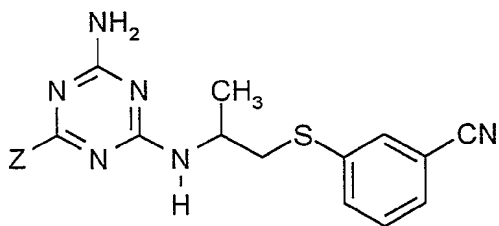
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 50



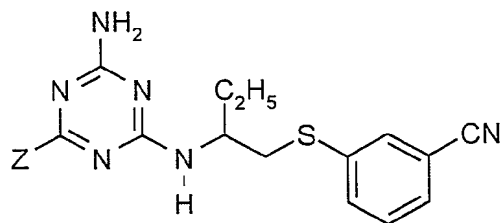
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 51



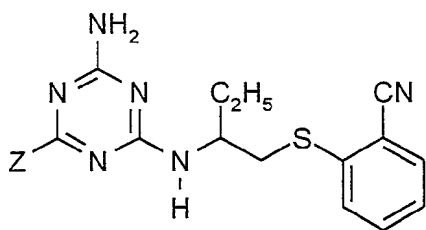
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 52



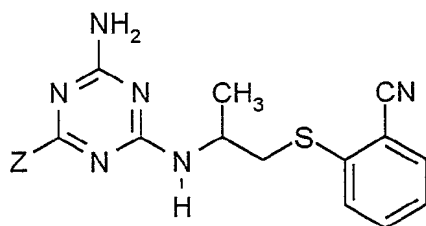
Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 53

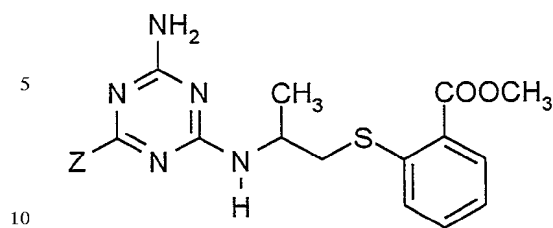


Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

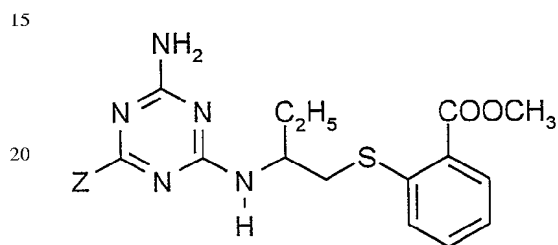
Gruppe 54



Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

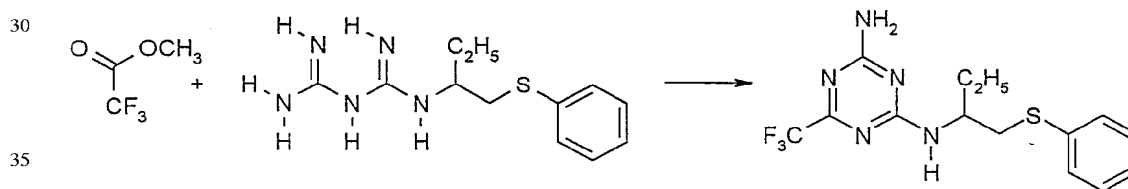


Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.



25 Z hat hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Verwendet man beispielsweise 1-(1-Phenylthiomethyl-propyl)-biguanid und Trifluoressigsäuremethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

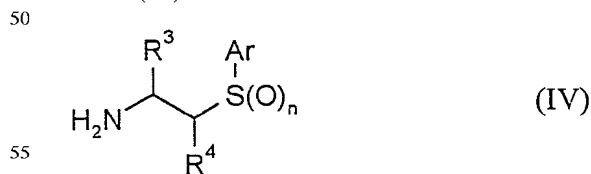


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Biguanide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben n, Ar, R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, Ar, R¹, R², R³ und R⁴ angegeben wurden.

Geeignete Säureaddukte von Verbindungen der Formel (II) sind deren Additionsprodukte mit Protonensäuren, wie z. B. mit Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid), Bromwasserstoff (Hydrogenbromid), Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

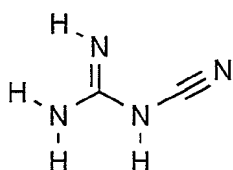
Man erhält die neuen Biguanide der allgemeinen Formel (II), wenn man substituierte Alkylamine der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

n, Ar, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

60 – und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), wie z. B. die Hydrochloride – mit Cyanoguanidin ("Dicyandiamid") der Formel (V)



(V)

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Hydrogenchlorid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. n-Decan oder 1,2-Dichlor-benzol, bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10

Die Biguanide der allgemeinen Formel (II) können nach ihrer Herstellung auch ohne Zwischenisolierung direkt zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten substituierten Alkylamine der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Med. Chem. 1991, 34, 1082–1085; Synlett 1994, 145–147; J. Org. Chem. 1996, 61, 3375–3387; loc. cit. 1997, 62, 3424–3425; Tetrahedron 1997, 53, 16883–16890; WO 9323418; WO 9414832; Herstellungsbeispiele).

15

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkoxy-carbonylverbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) hat Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Z angegeben wurde; R' steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

20

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannte organische Syntheschemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen hierbei im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumamid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

25

30

35

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petroletther, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methylisobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

40

45

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen –20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen –10°C und +100°C.

50

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0, 1 bar und 10 bar – durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

55

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

60

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

65

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vi-

cia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

- 5 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur 10 Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Voraufbau- als auch im Nachaufbau-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff- 20 imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder 25 Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

- Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, 35 Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiernmittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, 45 Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich 50 sind.

- Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide in Frage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxidim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispiribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butoxydim, Butylate, 55 Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epopropan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-P-butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flurpropacil, Flurpysulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-methyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxypyr(-ethoxyethyl), Haloxypyr(-P-methyl), 65 Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA,

MCP, Mefenacet, Metanuron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxsulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyriothiac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazon, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Terbutylazine, Terbutryn, Thienylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflursulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

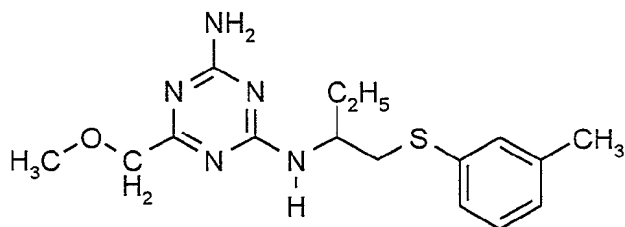
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

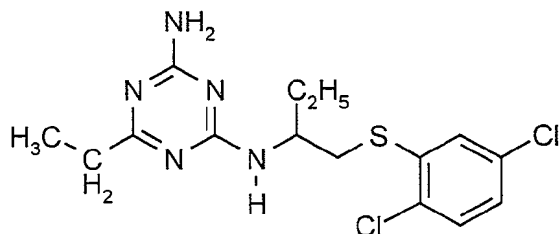
Beispiel 1



1,3 g (4,0 mMol) 1-[1-(3-Methyl-phenylthiomethyl)-propyl]-biguanid-Hydrochlorid (racemisch) werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 1,2 g Zeolith-Molekularsieb versetzt. Das Gemisch wird auf -10°C abgekühlt, mit 0,43 g (8,0 mMol) Natriummethylat versetzt und dann unter Rühren mit 0,46 g (4,4 mMol) Methoxyessigsäuremethylester tropfenweise versetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur (ca. 20°C) wird das Reaktionsgemisch noch 15 Stunden gerührt. Die festen Bestandteile werden durch Absaugen abgetrennt, das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel, Essigsäureethylester/Hexan, Vol.: 1 : 1) aufgearbeitet.

Man erhält 0,9 g (70% der Theorie) 2-Amino-4-methoxymethyl-6-[1-(3-methylphenylthiomethyl)-propylamino]-1,3,5-triazin (Racemat) als zähflüssiges Öl.

Beispiel 2

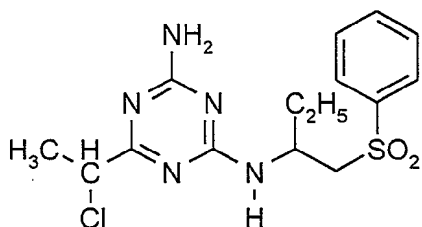


(mit Synthese des Ausgangsstoffs).

Eine Mischung aus 2,9 g (10 mMol) 1-(2,5-Dichlor-phenylthiomethyl)-propylamin-Hydrochlorid (racemisch) und 0,8 g (10 mMol) Dicyandiamid wird 30 Minuten auf 160°C erhitzt. Dann läßt man auf ca. 80°C abkühlen und gibt 30 ml Methanol dazu. Die so erhaltene Lösung wird auf -10°C abgekühlt und nacheinander mit 2 g Zeolith-Molekularsieb, 1,1 g (20 mMol) Natriummethylat und 1,0 g (11 mMol) Propionsäuremethylester versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel, Essigsäureethylester/Hexan, Vol.: 1 : 2) aufgearbeitet.

Man erhält 1,9 g (51% der Theorie) 2-Amino-4-ethyl-6-[1-(2,5-dichlor-phenylthiomethyl)-propylamino]-1,3,5-triazin (Racemat) vom Schmelzpunkt 96°C .

Beispiel 3

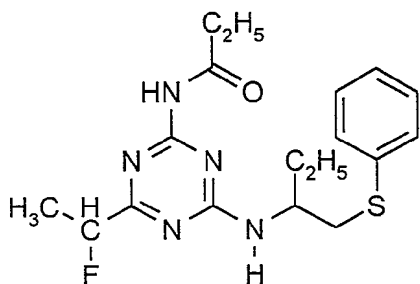


(Folgeumsetzung).

1,7 g (5,0 mMol) 2-Amino-4-(1-chlor-ethyl)-6-(1-phenylthiomethyl-propylamino)-1,3,5-triazin (racemisch) und 3,5 g (20 mMol) 3-Chlor-perbenzoesäure werden in 100 ml Dichlormethan zwei Tage bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird mit 50 ml 5%iger wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand durch Digerieren mit Diethylether zur Kristallisation gebracht und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 0,5 g (27% der Theorie) 2-Amino-4-(1-chlor-ethyl)-6-(1-phenylsulfonylmethyl-propylamino)-1,3,5-triazin (Racemat) vom Schmelzpunkt 134°C.

Beispiel 4

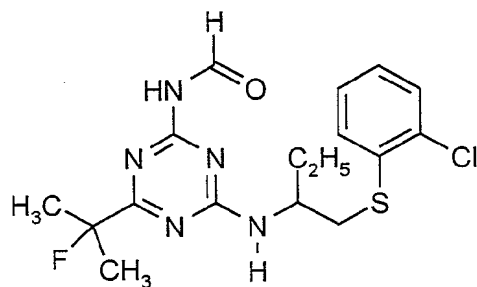


(Folgeumsetzung).

Eine Mischung aus 1,2 g (3,7 mMol) 2-Amino-4-(1-fluor-ethyl)-6-(1-phenylthiomethyl-propylamino)-1,3,5-triazin (racemisch) und 30 ml Propionsäureanhydrid wird 60 Minuten bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (ca. 20°C) wird die Reaktionsmischung mit etwa der gleichen Volumenmenge Wasser verrührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,3 g (92% der Theorie) 2-Propionylamino-4-(1-fluor-ethyl)-6-(1-phenylthiomethyl-propylamino)-1,3,5-triazin (Racemat) vom Schmelzpunkt 58°C.

Beispiel 5



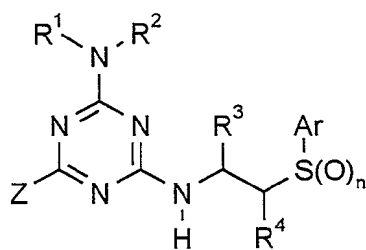
(Folgeumsetzung).

1,85 g (5,0 mMol) 2-Amino-4-(1-fluor-1-methyl-ethyl)-6-[1-(2-chlor-phenylthiomethyl)-propylamino]-1,3,5-triazin (racemisch) und 0,8 g (6,0 mMol) N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal werden in 50 ml Dioxan 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit 30 ml Wasser und mit 25 ml 1N-Salzsäure versetzt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

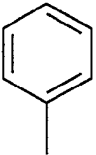
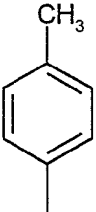
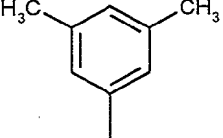
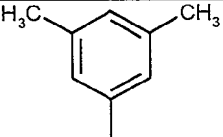
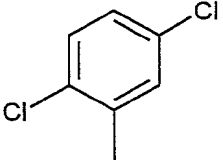
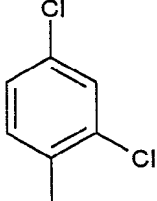
Man erhält 1,2 g (60% der Theorie) 2-Formylamino-4-(1-fluor-1-methyl-ethyl)-6-[1-(2-chlor-phenylthiomethyl)-propylamino]-1,3,5-triazin (Racemat) vom Schmelzpunkt 150°C.

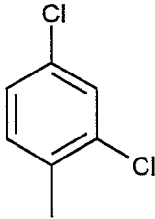
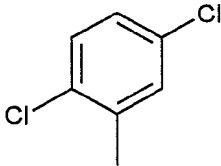
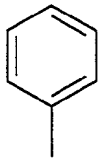
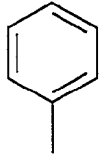

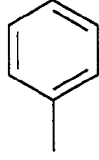

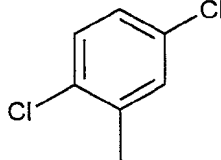
Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 bis 5 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

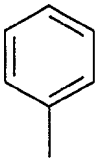

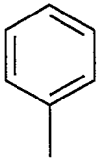

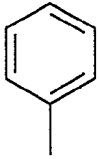

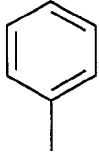

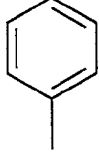

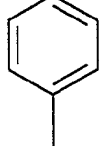
Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)


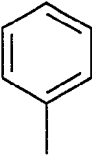
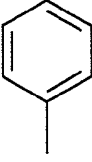
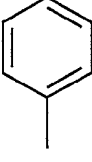
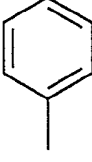
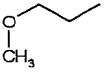
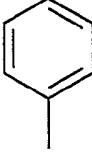

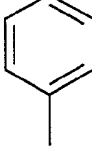


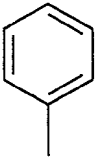
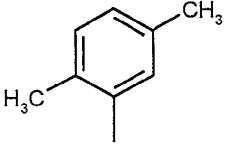
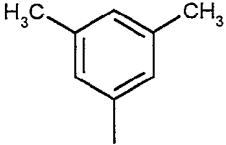
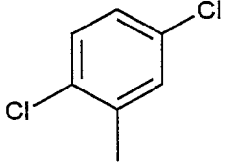
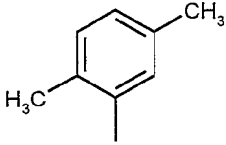
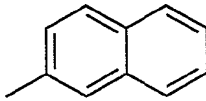
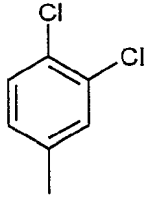
(I)

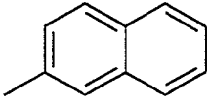
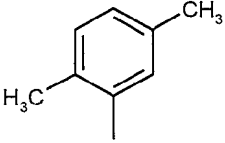
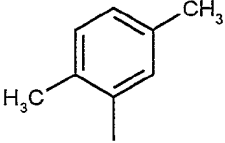
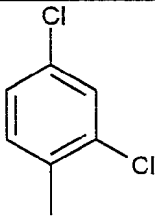
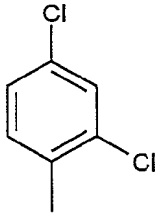
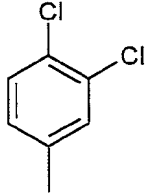
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
6	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
7	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
8	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
9	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
10	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
11	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)

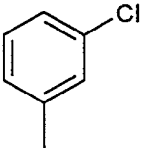
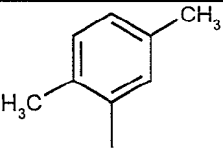
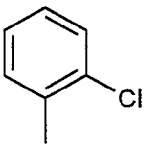
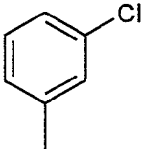
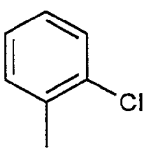
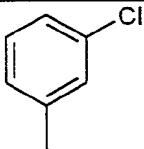
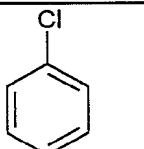
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
12	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
13	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
14	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
15	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₃ H ₇ -i	0	(Öl) (Racemat)
16	H		C ₂ H ₅	H		H	0	Fp.: 143°C (Racemat)
17	H		CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 131°C (Racemat)

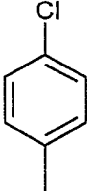
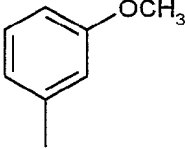
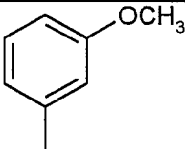
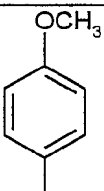
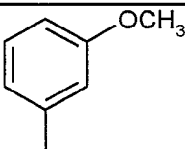
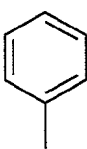
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
18	H	H	C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	(amorph) (Racemat)
19	H		C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	Fp.: 125°C (Racemat)
20	H		C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	Fp.: 124°C (Racemat)
21	H		C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	Fp.: 126°C (Racemat)
22	H		C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	Fp.: 113°C (Racemat)
23	H		CH ₃	CH ₃		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 122°C (Racemat)

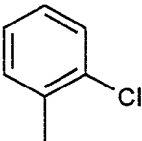
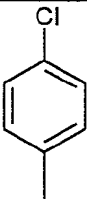
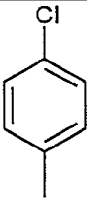
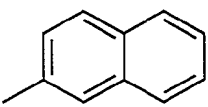
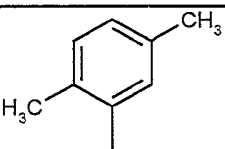
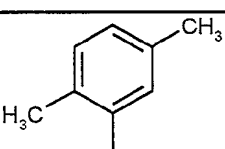
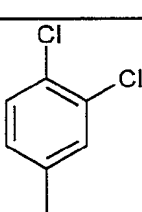
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
24	H		C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 99°C (Racemat)
25	H	H	CH ₃	CH ₃		CHCl ₂	0	(amorph) (Racemat)
26	H	H	CH ₃	CH ₃		CHFCH ₃	0	(Öl) (Racemat)
27	H	H	C ₂ H ₅	H			0	(Öl) (Racemat)
28	H	H	C ₂ H ₅	H			0	(Öl) (Racemat)
29	H	H	C ₂ H ₅	H		CHClCH ₃	0	(Öl) (Racemat)

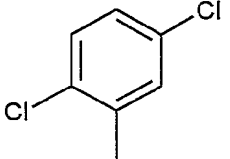
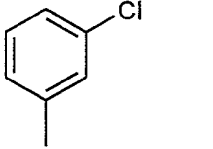
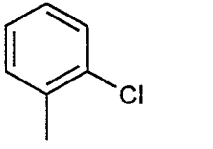
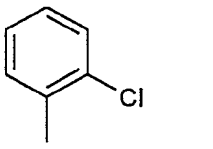
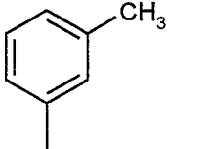
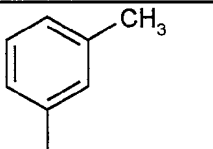
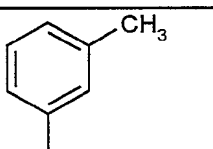
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
30	H	H	C ₂ H ₅	H		CHClCH ₃	1	(Racemat)
31	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
32	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
33	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 74°C (Racemat)
34	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
35	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 62°C (Racemat)
36	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 53°C (Racemat)

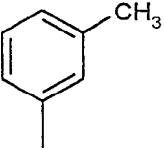
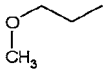
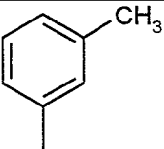

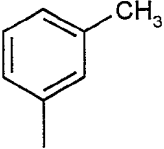

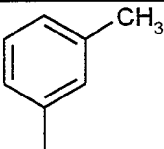
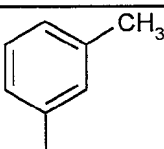

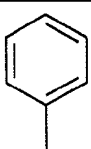
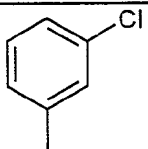
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
37	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
38	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
39	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
40	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 124°C (Racemat)
41	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
42	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)

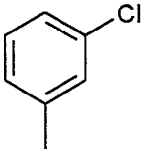

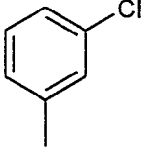

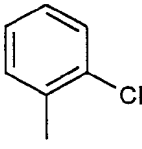

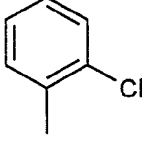

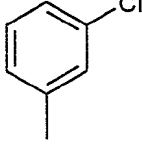
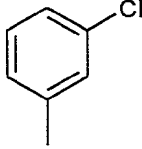
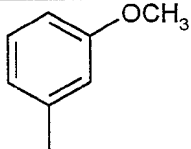
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
43	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
44	H	H	C ₂ H ₅	H		CH ₃	0	(Öl) (Racemat)
45	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 115°C (Racemat)
46	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
47	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
48	H	H	C ₂ H ₅	H		CH ₃	0	(Öl) (Racemat)
49	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)

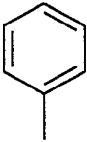
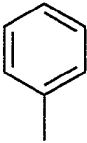
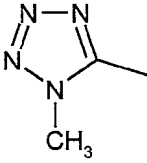
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
50	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
51	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
52	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
53	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
54	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
55	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
56	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
57	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
58	H	H	CH ₃	H		C ₂ H ₅	0	(Öl) (Racemat)
59	H	H	CH ₃	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
60	H	H	CH ₃	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
61	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
62	H	H	CH ₃	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
63	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
64	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
65	H	H	CH ₃	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
66	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
67	H	H	C ₂ H ₅	H		CHCl ₂	0	(Öl) (Racemat)
68	H	H	C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)
69	H	H	C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	(Öl) (Racemat)

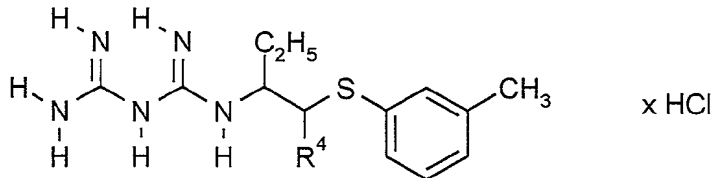
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
70	H	H	C ₂ H ₅	H			0	(Öl) (Racemat)
71	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₃ H ₇ -i	0	(Öl) (Racemat)
72	H		C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	Fp.: 128°C (Racemat)
73	H		C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	Fp.: 116°C (Racemat)
74	H	H	C ₂ H ₅	H		CHClCH ₃	0	(Öl) (Racemat)
75	H		C ₂ H ₅	H		CHClCH ₃	0	Fp.: 124°C (Racemat)
76	H	H	C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	(Öl) (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
77	H	H	C ₂ H ₅	H			0	(Öl) (Racemat)
78	H	H	C ₂ H ₅	H		C ₃ H ₇ -i	0	(Öl) (Racemat)
79	H		C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 111°C (Racemat)
80	H		CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 138°C (Racemat)
81	H		C ₂ H ₅	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 117°C (Racemat)
82	H	H	C ₂ H ₅	H		CHClCH ₃	0	(Öl) (Racemat)
83	H	H	C ₂ H ₅	H		CHFCH ₃	0	(Öl) (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Z	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
84	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	Fp.: 120°C (Racemat)
85	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	2	(Öl) (Racemat)
86	H	H	CH ₃	H		CF(CH ₃) ₂	0	(Öl) (Racemat)

Ausgangsstoffe der Formel (II)

Beispiel (II-1)

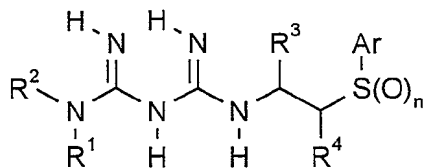


Eine Mischung aus 1,9 g (8,0 mMol) 1-(3-Methyl-phenylthio-2-amino-butan-Hydrochlorid (racemisch) und 0,69 g (8,0 mMol) Cyanoguanidin (Dicyandiamid) wird 30 Minuten bei 160°C gerührt. Nach dem Erkalten der entstandenen Schmelze erhält man 2,5 g (99% der Theorie) 1-[1-(3-Methyl-phenylthiomethyl)-propyl]-biguanid-Hydrochlorid als hygroscopischen Feststoff vom Schmelzpunkt 110°C.

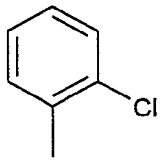
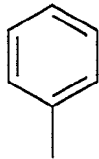
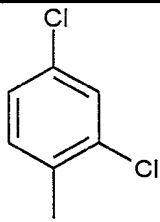
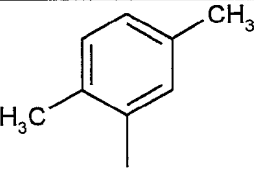
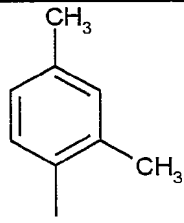
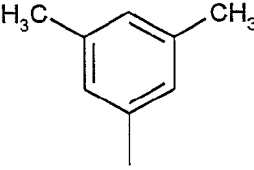
Analog Beispiel (II-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden.

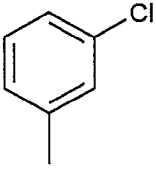
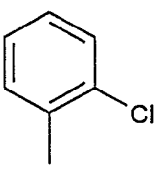
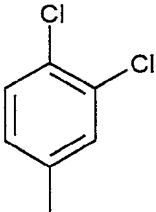
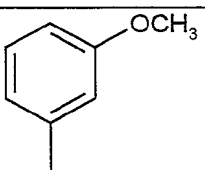
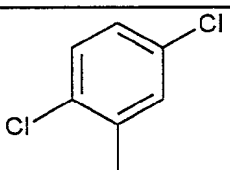
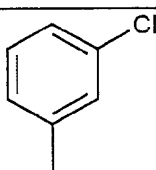
Tabelle 2

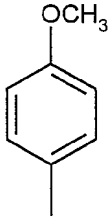
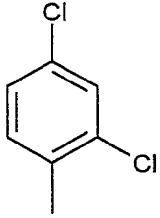
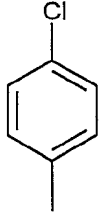
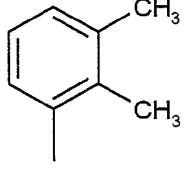
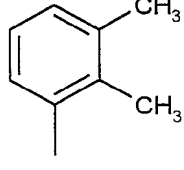
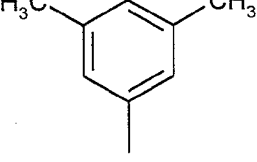
Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

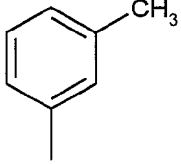
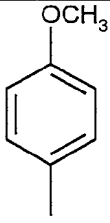
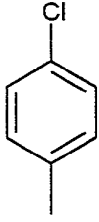


Es handelt sich dabei in allen Fällen um die entsprechenden Hydrochloride.

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
II-2	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-3	H	H	CH ₃	CH ₃		0	(Racemat)
II-4	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-5	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-6	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-7	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)

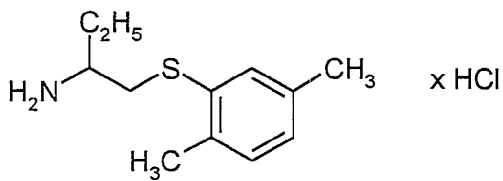
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
II-8	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-9	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-10	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-11	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-12	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-13	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
II-14	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-15	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-16	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-17	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)
II-18	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-19	H	H	C ₂ H ₅	H		0	(Racemat)

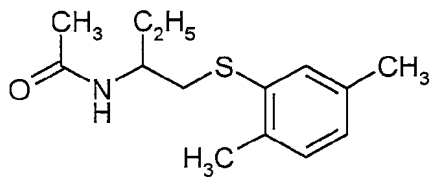
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
II-20	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-21	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)
II-22	H	H	CH ₃	H		0	(Racemat)

Ausgangsstoffe der Formel (IV)

Beispiel (IV-1)

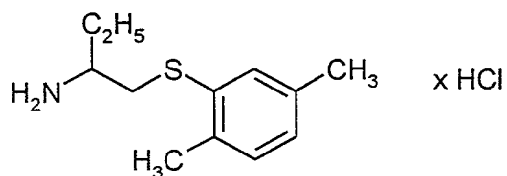


Stufe 1



Eine Mischung aus 9,0 g (65 mMol) 2,5-Dimethyl-thiophenol und 7,3 g (65 mMol) 2-Methyl-4-ethyl-2-oxazolin wird 15 Stunden bei 140°C gerührt. Anschließend wird – nach Abkühlen auf Raumtemperatur – das Gemisch mit Diethylether verrührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 14,7 g (90% der Theorie) N-Acetyl-1-(2,5-dimethyl-phenylthio)-2-aminobutan vom Schmelzpunkt 132°C.



5

12,2 g (52 m Mol) N-Acetyl-1-(2,5-dimethyl-phenylthio)-2-amino-butan werden in 30 ml konz. Salzsäure 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser versetzt und mit Diethylether geschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum eingedunstet. Der Rückstand wird mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 8,3 g (69% der Theorie) 1-(2,5-Dimethyl-phenylthio)-2-amino-butan-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 119°C.

15

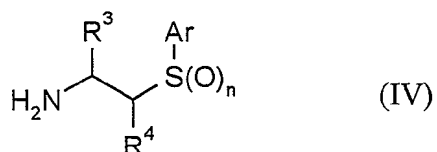
Analog Beispiel (IV-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden.

Tabelle 3

20

Beispiele für die Verbindungen der Formel (IV)

20



25

Es handelt sich dabei in allen Fällen um die entsprechenden Hydrochloride.

30

Bsp.-Nr.	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
IV-2	CH ₃	H		0	(Öl) (Racemat)
IV-3	C ₂ H ₅	H		0	(Öl) (Racemat)
IV-4	CH ₃	H		0	(Öl) (Racemat)

35

40

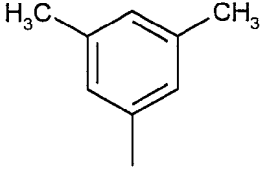
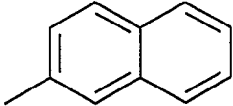
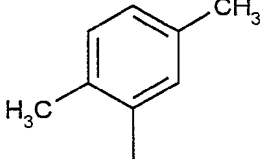
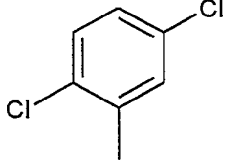
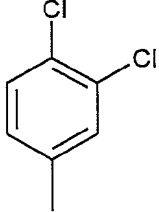
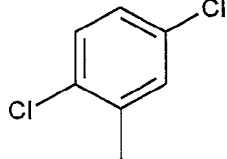
45

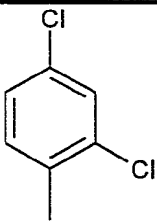
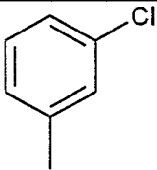
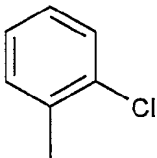
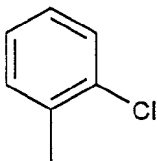
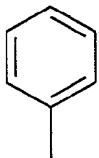
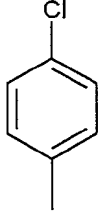
50

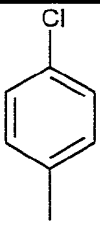
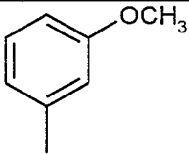
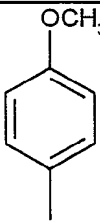
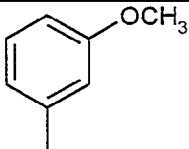
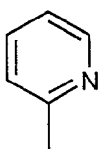
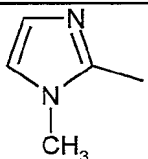
55

60

65

Bsp.- Nr.	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
IV-5	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 57°C (Racemat)
IV-6	CH ₃	H		0	Fp.: 102°C (Racemat)
IV-7	CH ₃	H		0	Fp.: 119°C (Racemat)
IV-8	CH ₃	H		0	Fp.: 148°C (Racemat)
IV-9	CH ₃	H		0	Fp.: 160°C (Racemat)
IV-10	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 102°C (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
IV-11	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 126°C (Racemat)
IV-12	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 87°C (Racemat)
IV-13	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 100°C (Racemat)
IV-14	CH ₃	H		0	Fp.: 145°C (Racemat)
IV-15	CH ₃	CH ₃		0	Fp.: 106°C (Racemat)
IV-16	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 113°C (Racemat)

Bsp.- Nr.	R ³	R ⁴	Ar	n	Physikal. Daten und stereochem. Angaben
IV-17	CH ₃	H		0	Fp.: 135°C (Racemat)
IV-18	C ₂ H ₅	H		0	(Öl) (Racemat)
IV-19	C ₂ H ₅	H		0	(Öl) (Racemat)
IV-20	CH ₃	H		0	Fp.: 133°C (Racemat)
IV-21	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 180°C (Racemat)
IV-22	C ₂ H ₅	H		0	Fp.: 163°C (Racemat)

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung gespritzt, so daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung.

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 4, 10, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 29, 31, 32, 33, 45, 46, 47, 54, 56, 60, 65, 67 und 84 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais, Weizen und Gerste, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

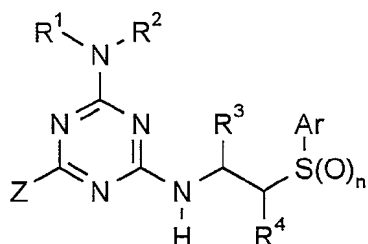
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung.

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 24, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47, 51, 56, 67 und 84 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais, Weizen, Gerste, Raps und Zuckerrüben, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Patentansprüche

1. Substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I),



in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R³ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁴ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht,

wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen vorzugsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl und Pyrimidinyl, und wobei die möglichen Substituenten jeweils vorzugsweise aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Halogen, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Bis-alkylcarbonyl-amino, Bisalkylsulfonyl-amino, N-Alkyl-N-alkylcarbo-

nyl-amino oder N-Alkyl-N-alkylsulfonyl-amino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,

und

Z für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R² für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R³ für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht, wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolyl und Pyrimidinyl,

und wobei die möglichen Substituenten jeweils aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyrylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, Bis-acetyl-amino, Bis-propionyl-amino, Bis-methylsulfonyl-amino, Bis-ethylsulfonyl-amino, N-Methyl-N-acetyl-amino, N-Ethyl-N-acetyl-amino, N-Methyl-n-propionyl-amino, N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Ethyl-N-methylsulfonyl-amino oder N-Methyl-N-ethylsulfonyl-amino, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,

und

Z für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß darin n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff steht,

R² für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R³ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R⁴ für Wasserstoff steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heterocyclyl steht,

wobei die möglichen Heterocyclylgruppierungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:

Furyl, Benzofuryl, Thienyl, Benzothienyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Tetrazolyl, Pyridinyl, Chinolyl und Pyrimidinyl,

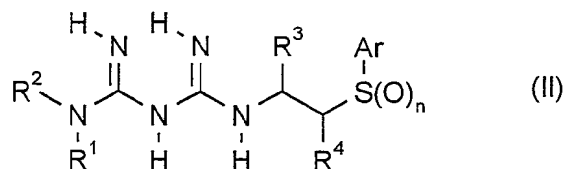
und wobei die möglichen Substituenten jeweils aus folgender Gruppe ausgewählt sind:

Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Dimethylamino, Acetylamino, Propionylamino, Methylsulfonylamino oder Ethylsulfonylamino, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder

Phenoxy, sowie jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy,
und

Z für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Biguanide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

n, R¹, R², R³, R⁴ und Ar die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

– und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) –
mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

Z-CO-OR' (III)

in welcher

Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

R' für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituenten-
definition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

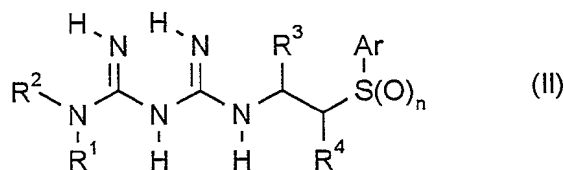
5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

9. Biguanide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

n, R¹, R², R³, R⁴ und Ar die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

sowie Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

- Leerseite -